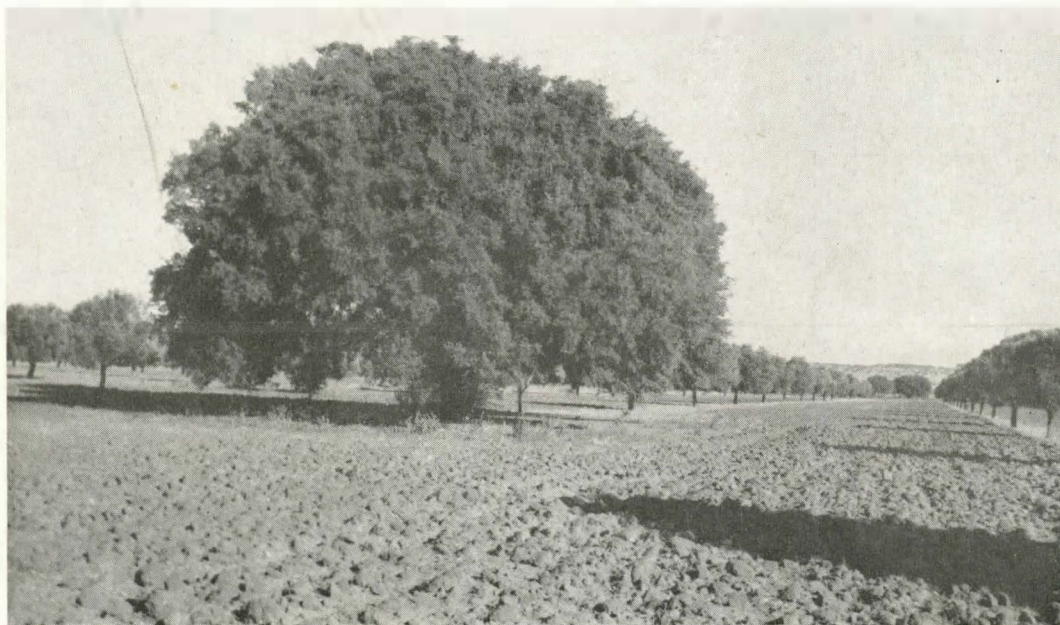


OLÉAGINEUX

Revue générale des corps gras et dérivés



ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'ACTION DES ANTIOXYGÈNES

par **P. DUBOULOZ,**
J. LAURENT et **G. JOUVE**

Les auteurs du Laboratoire de Physique de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Marseille se sont proposés d'élucider le mécanisme de l'action des antioxygènes sur l'autoxydation des lipides.

Les premières expériences ici-décrites reposent sur l'hypothèse que l'autoxydation des lipides est autocatalytique et que l'action de l'antioxygène consiste en une réaction sur les peroxydes accompagnée de la destruction mutuelle de ces deux corps. Malgré les soins donnés aux détails d'une technique délicate cette hypothèse ne s'est pas trouvée vérifiée.

Le Professeur DUBOULOZ et ses collaborateurs, devant cet échec, ont alors étudié l'action du tocophérol ajouté à des lipides en cours d'oxydation et ils ont constaté que le tocophérol empêchait seulement les peroxydes de se former sans détruire les peroxydes existants. Ces faits s'expliquent par l'hypothèse d'une forme instable, génératrice de peroxydes stables, sur laquelle agit l'antioxygène.

I. — ACTION DU TOCOPHÉROL SUR LES PEROXYDES LIPIDIQUES.

Les expériences que nous allons décrire ont eu pour but d'élucider le mécanisme d'action des antioxygènes sur l'autoxydation des lipides.

A l'origine, elles ont été guidées par une hypothèse que l'un de nous avait émise [1], hypothèse qui était la plus simple que l'on put imaginer et qui partait de deux propositions fondamentales :

1° L'oxydation des lipides est autocatalytique ;

2° L'antioxygène réagit sur les peroxydes, avec destruction mutuelle de ces deux corps.

Ces deux propositions sont démontrées. Le caractère autocatalytique de l'autoxydation, admis depuis longtemps, a été établi de façon rigoureuse par BOLLAND sur le linoléate de méthyle [2]. La destruction des antioxygènes au cours de l'autoxydation a été étudiée par divers expérimentateurs [3, 4, 5, 1]. GOLUMBIC a montré que le tocophérol détruisait les peroxydes selon une réaction d'ordre 1 par rapport au tocophérol [5].

Donc puisque les deux proportions fondamentales sont établies, on doit se demander si elles suffisent à expliquer les faits.

Supposons (ce que nous démontrerons plus loin) que la réaction du tocophérol sur les peroxydes soit aussi d'ordre 1 par rapport à ces derniers, autrement dit que ces deux corps se détruisent molécule à molécule. Voyons quelle serait alors la cinétique de la réaction. Appelons x la concentration des peroxydes à chaque instant, c la concentration initiale du lipide. L'autoxydation des peroxydes en l'absence d'antioxygène, étant autocatalytique, obéit à l'équation :

$$\frac{dx}{dt} = A(c - x)x$$

A étant la constante de vitesse de l'autocatalyse.

Au début de la réaction, x étant petit, c peut être considéré comme constant, et l'on a :

$$\frac{dx}{dt} = A c x$$

ce qui, intégré, donne l'exponentielle :

$$x = x_0 e^{Act}$$

Introduisons maintenant l'antioxygène, dont la concentration est z . Les équations du phénomène sont alors :

$$\frac{dx}{dt} = A c x - B x z$$

$$\frac{dz}{dt} = -B x z$$

B étant la constante de vitesse de la réaction de l'antioxygène sur les peroxydes.

Ce système d'équation n'est pas intégrable, mais on peut par le calcul obtenir autant de points qu'il est nécessaire pour établir les courbes $x = f(t)$ et $y = f(t)$ (1). On obtient ainsi des courbes très satisfaisantes : la courbe $x = f(t)$, en choisissant des valeurs convenables soit pour les constantes, soit pour les valeurs initiales, présente d'abord une croissance extrêmement lente, puis une ascension brusque, traduisant bien le « temps de latence » et la rapide peroxydation qui lui fait suite. La courbe $z = f(t)$ présente une décroissance régulière, exprimant la lente

(1) Les problèmes mathématiques parfois ardues posés par ces expériences n'auraient pu être résolus sans le précieux secours de M. VOGEL, maître de recherches au C.R.S.I.M. que nous remercions très vivement.

diminution de l'antioxygène pendant cette période de latence et sa disparition quasi-totale au moment où elle cesse.

Pour que cette hypothèse fut vérifiée, il fallait donc :

1° démontrer que la réaction était bien d'ordre 1 par rapport aux peroxydes ;

2° et surtout calculer les valeurs des coefficients *A* et *B* afin de déterminer si, portées dans le système d'équation qui exprimait notre hypothèse, elles conduisaient à des courbes exprimant les faits expérimentaux.

Disons tout de suite qu'il n'en a rien été. Nous avons été conduits à modifier l'hypothèse initiale et à instituer de nouvelles expériences d'une façon que nous exposerons plus loin. Nous relaterons cependant les premières avec quelques détails. D'une part parce que la technique qui nous a servi au cours de ce premier travail n'a pas été sensiblement modifiée dans la seconde partie de nos expériences. D'autre part, parce que ces essais, s'ils n'ont pas abouti à la conclusion que nous supposions, ont donné cependant lieu à quelques remarques intéressantes.

TECHNIQUE GÉNÉRALE

Les expériences destinées à étudier ces différents points ont été extrêmement difficiles et ont donné souvent, pour des raisons inexpliquées, des résultats décevants, notés d'ailleurs par tous les expérimentateurs qui ont abordé ce problème.

En principe, leur technique est simple : il suffit de mélanger un lipide peroxydé et l'antioxygène choisi en proportions connues et de suivre la disparition de l'un et de l'autre. L'antioxygène étudié a toujours été le *d l α* tocophérol synthétique (produit Merck d'abord, puis produit Roche). Cet antioxygène a en effet l'avantage essentiel pour nous d'être miscible en toutes proportions aux lipides. Il est à peine utile de souligner qu'il est en outre un antioxygène essentiel des huiles naturelles. Nous avons pris comme lipide oxydable l'oléate d'éthyle, préparé à un état de pureté aussi élevé que possible. L'acide oléique était purifié selon la méthode de HILDITCH : débarrassé des acides saturés par cristallisation, des sels de plomb dans l'alcool, puis des acides polyéthéniques par cristallisation des sels de Li. Cette méthode, assez longue, donne d'excellents résultats. Les contrôles spectrophotométriques de nos échantillons montraient une proportion toujours inférieure à 1 % d'acide linoléique, et des traces non dosables d'acide linoléique. L'oléate d'éthyle obtenu à partir de cet acide, et distillé sous vide poussé, était peroxydé en couche mince soit à chaud (60° ou 100°) soit à froid, avec l'aide de la lumière. On suivait les progrès de la peroxydation par la méthode de KING, ROSCHEN et IRWIN. C'est cette même méthode que nous avons ensuite utilisée pour le dosage des peroxydes au cours des essais.

Une des difficultés essentielles de la technique expérimentale était la suivante : si l'on met en

présence tocophérol et lipide peroxydé sans précautions particulières, le mélange va être le siège de trois réactions simultanées :

- 1° destruction des peroxydes par le tocophérol ;
- 2° peroxydation du lipide ;
- 3° isomérisation des peroxydes.

Or seule la première est l'objet de notre étude. On peut éviter la seconde en évitant l'accès de l'air, et c'est ce que nous avons fait : ceci conduit à opérer, non sur un seul mélange dans lequel on fait des prélèvements successifs, mais sur un grand nombre de préparations isolées que l'on étudie à des temps variables. Bien entendu tous les soins sont pris pour que ces échantillons soient aussi identiques que possible. Nous avons d'abord préparé nos échantillons en tubes de verre scellés sous vide, où le liquide avait une surface libre assez large. On sait que la surface libre a une action sur la vitesse d'isomérisation ; nous avons cru remarquer qu'elle avait une action aussi sur la constante *B*. Des expériences systématiques n'ont pas permis de déceler de différences significatives en faisant varier dans de grandes proportions cette surface libre. Cependant nous avons par la suite opéré en ampoules pleines, terminées par des extrémités effilées, et ne contenant ainsi qu'une quantité négligeable d'oxygène : la vitesse d'isomérisation est ainsi notablement diminuée.

Nous avons fait la majorité de nos expériences à 60°, ou à une température très voisine. Ce choix n'est pas absolument arbitraire. Cette température doit être assez haute pour que les expériences ne soient pas exagérément longues ; assez basse pour que la vitesse d'isomérisation soit faible. Cette température de 60° n'est peut-être pas particulièrement bien choisie comme nous le dirons plus loin. En fait, il est certain que si nous devions recommencer cette expérimentation, nous en changerions bien des modalités.

Nous exposerons d'abord une série d'expériences faites dans les conditions suivantes : l'oléate d'éthyle, peroxydé à chaud jusqu'à une valeur élevée, est mélangé à 5 ou 10 % de tocophérol. Le mélange est réparti en un grand nombre de petites ampoules, préparées avec la même canne de verre lavée au mélange chromique, chaque ampoule contenant 50 à 100 mg. de mélange. On fait autant d'ampoules témoins contenant l'oléate peroxydé seul. Toutes sont plongées dans un vase de Dewar contenant de l'eau à 60°. L'ensemble est mis dans une étuve à 60°. On prélève à des temps donnés une ampoule témoin et une ampoule du mélange et l'on dose les peroxydes.

Comme nous l'avons dit, bien des expériences ont donné des résultats inutilisables, parce que les points obtenus étaient manifestement incohérents, sans que nous puissions en trouver la raison. A plusieurs reprises, nous avons prélevé des échantillons doubles : les points obtenus sont souvent groupés, parfois dispersés. Nous ne donnerons bien entendu que les expériences que nous considérons comme satisfai-

santes, parce que les points expérimentaux se répartissent selon une courbe régulière, sans accidents inadmissibles.

On peut dire que le but de toutes ces courbes était en dernière analyse la mesure d'un coefficient de vitesse. On sait que dans une telle recherche, on ne peut espérer avoir un chiffre sûr, indépendant de toute hypothèse, qu'en prenant la vitesse à l'origine. Dans le cas particulier, la coexistence des réactions d'isomérisation ne nous permettait pas d'autre solution. Pour obtenir la vitesse à l'origine, nous avons opéré de la façon suivante : nous mesurons pour chaque valeur de temps, l'écart entre la courbe du témoin et celle du mélange. Ceci nous donne une courbe évidemment sans signification physique. Mais sa tangente à l'origine représente la vitesse cherchée,

différence entre la vitesse totale de disparition des peroxydes et celle de l'isomérisation. La recherche de cette tangente se fait par une méthode d'interpolation classique, en s'appuyant sur l'hypothèse que les dérivées successives de la courbe n'ont ni maximum ni minimum, hypothèse que l'on peut considérer ici comme une quasi-certitude. Cette interpolation s'est révélée souvent comme facile et précise, d'autres fois comme difficile pour une raison que nous verrons plus loin.

Disons enfin que la concentration des peroxydes n'est évidemment pas la même dans l'ampoule témoin et dans l'ampoule d'essai puisque celle-ci contient 5 à 10 % de tocophérol. Nous les ramenons l'une à l'autre par homothétie, ce qui ne peut entraîner qu'une erreur négligeable.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Figure 1. — La figure 1 explique le résultat d'une expérience faite pour déterminer l'ordre de la réaction par rapport aux peroxydes. L'oléate d'éthyle a d'abord été peroxydé jusqu'à l'indice 212, et on en a prélevé une partie ; puis jusqu'à l'indice 578. Ces deux échantillons ont été mélangés à 9,5 % de tocophérol, et suivis à 60°.

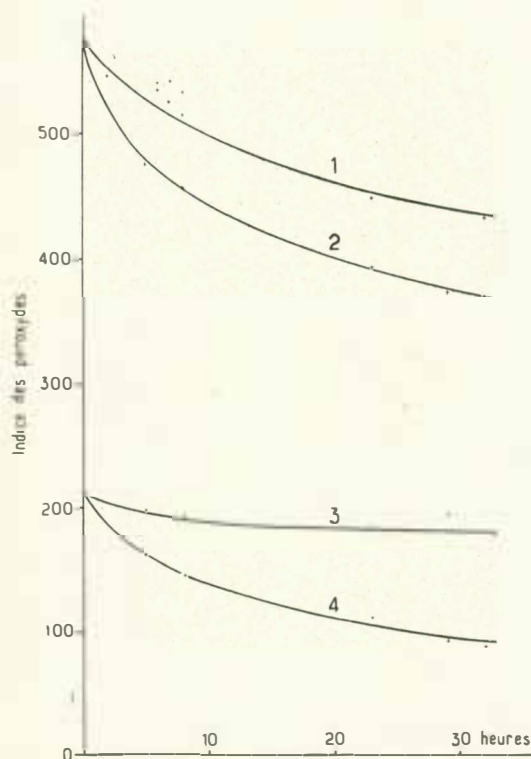


Fig. 1. — Évolution de l'indice de peroxydes en fonction du temps.

Courbe 1 : Destruction spontanée des peroxydes d'indice 578.

Courbe 2 : Destruction en présence de 238.10^{-6} mol/g de tocophérol.

Courbe 3 : Destruction spontanée des peroxydes d'indice 213.

Courbe 4 : Destruction en présence de 236.10^{-6} mol/g de tocophérol.

Cet essai n'est pas très satisfaisant ; il est pourtant le meilleur d'un grand nombre. On voit que la courbe d'isomérisation de l'oléate d'indice 578 est jalonnée par des points irrégulièrement distribués, et que son tracé comporte une grande part d'arbitraire. D'autre part l'interpolation conduisant à la vitesse à l'origine est incertaine, car la courbe de différence présente près de cette origine une très forte courbure. Les valeurs les plus probables sont 26.10^{-6} et 10.10^{-6} mol/heure, dont le rapport est 2,6 alors que le rapport des concentrations est 2,72. La coïncidence n'est pas très bonne, et ces nombres incertains. On peut cependant considérer cette expérience comme décisive, car dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 2 par rapport aux peroxydes, le rapport des vitesses devrait être 7,5, ce qui est tout à fait inadmissible ici. Nous admettrons donc que la réaction du tocophérol et des peroxydes met en jeu une molécule de chacun des corps en présence.

Cette expérience nous donne déjà des valeurs de la constante de vitesse B . Le calcul indique aisément qu'on trouve, en mol. gr. par heure la valeur $B = 190$ pour l'oléate à forte peroxydation, $B = 200$ pour la seconde. Cette expérience a été faite à 63°. En ramenant à 60°, et en adoptant comme coefficient d'Arrhénius 2,5, on trouve $B = 146$ et 154 . Ces valeurs sont connues ici avec une mauvaise approximation.

Figure 2. — La figure 2 représente les résultats d'une expérience particulièrement soignée. Tous les points ont été pris en double, c'est-à-dire avec deux préparations indépendantes. On voit que deux points, très bien groupés, sont manifestement hors de la courbe de polymérisation. L'interpolation est ici très facile et donne pour la constante B la valeur 47,5, certainement exacte à quelques unités près. Elle est bien différente de la précédente.

Nous avons pris en même temps le spectre ultraviolet de la préparation. L'ascension du point 2700 Å décrit avec le temps une courbe très régulière, traçant la destruction progressive du tocophérol.

Nous possédons un certain nombre d'expériences

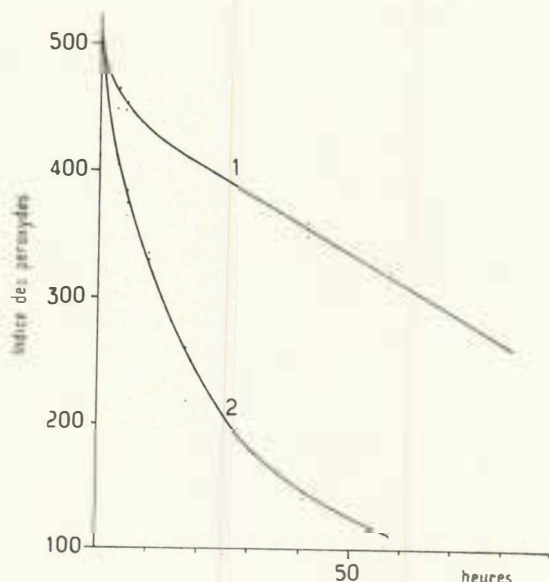


Fig. 2.

Courbe 1 : Destruction spontanée de peroxyde d'indice 514.

Courbe 2 : Destruction en présence de 238.10^{-4} mol/g de tocophérol.

permettant de mesurer les valeurs de B : deux donnent des valeurs avec une très bonne approximation : 93 et 84 ; une autre, plus incertaine, conduit à une valeur voisine de 40.

Comment expliquer ces divergences ?

Nous avons pensé d'abord que notre première conclusion était fautive et que la réaction était d'ordre 2, soit par rapport aux peroxydes, soit par rapport au tocophérol, soit aux deux. Le calcul montre qu'il n'en

est rien. Toute combinaison aboutit à des écarts encore plus grands.

En fait, l'explication de cette divergence nous a été donnée par la constatation suivante : la valeur B est d'autant plus grande que les peroxydes sont plus fraîchement préparés ; la valeur 47,5 a été obtenue avec une préparation faite quatre mois auparavant, et abandonnée à la température du laboratoire ; les valeurs 146 et 154 avec une préparation datant de deux jours. Enfin, en interrompant immédiatement une peroxydation à 60°, on a obtenu une valeur de l'ordre de 4000.

Il faut donc admettre qu'il se forme à chaud (et déjà à 60°) une forme particulièrement active de peroxydes, mais peu abondante, qui disparaît à la température ordinaire, par suite d'isomérisation ou de polymérisation. On sait que plusieurs expérimentateurs ont déjà noté des différences entre le comportement des peroxydes préparés à chaud et à froid. Nos expériences confirment les leurs.

Notons qu'une préparation de peroxydes faite à froid et à la lumière conduit pour la valeur de B à 47, à 38°.

Quoi qu'il en soit, il restait à déterminer si la valeur maximum ainsi calculée pouvait expliquer l'effet antioxygène.

Il nous paraît inutile de détailler les expériences faites pour chercher à l'établir, puisqu'elles ont donné un résultat entièrement négatif. Il faudrait, pour qu'il en soit ainsi, que le coefficient B ait une valeur environ 100 fois supérieure à celle que nous avons trouvée.

Aussi avons-nous dû modifier notre hypothèse de départ, d'une façon que nous allons exposer.

II. — ACTION DU TOCOPHÉROL SUR DES LIPIDES EN COURS D'OXYDATION.

L'échec de notre première hypothèse nous a amenés à étudier l'action du tocophérol ajouté à des lipides en cours d'oxydation.

TECHNIQUE DES ESSAIS

Une certaine quantité d'oléate d'éthyle était peroxydée à l'air jusqu'à un indice assez élevé. Au temps 0, on en faisait trois parts.

1 cm³ était placé dans un petit cristalliseur et abandonné à la même température pour que la peroxydation se poursuive.

1 cm³ recevait une quantité convenable de tocophérol et était laissé à l'air dans un cristalliseur identique au précédent.

1 cm³ enfin était immédiatement mis en petites ampoules scellées.

Des dosages étaient pratiqués à des temps connus

dans les trois échantillons. Toutes les expériences étaient faites à 60°.

La technique en principe est donc très simple. En fait, elle a abouti souvent là encore à des résultats incohérents, surtout lorsque les quantités de tocophérol étaient très faibles. On constate cependant en pratiquant les dosages en double, que les points sont très bien groupés. Mais ils jalonnent assez fréquemment des courbes inadmissibles.

Il est remarquable d'autre part que l'on ne puisse que très difficilement obtenir deux expériences identiques. Nous verrons qu'à partir du même oléate d'éthyle, nous avons obtenu des constantes d'autoxydation variant de 1 à 3. Les vitesses d'isomérisation sont également très variables. Il est certain qu'il existe, à chaud au moins, un mélange très complexe de peroxydes, et qu'un lipide peroxydé a une composition qui dépend de toute son histoire antérieure.

INTERPRÉTATION MATHÉMATIQUE

Il suffit de considérer la figure 3 pour constater le fait suivant : le tocophérol, aux doses indiquées, ne détruit pas de façon sensible les peroxydes déjà existants. Il les empêche de se former.

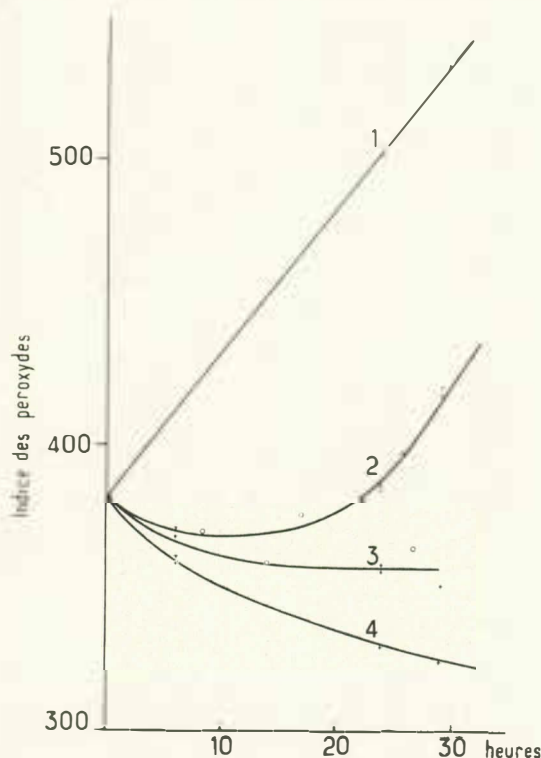


Fig. 3. — Evolution des peroxydes d'oléates d'éthyle en fonction du temps.

Courbe 1 : Autoxydation en présence d'air.

Courbe 2-3 : Autoxydation en présence de 5.10^{-4} et 10.10^{-4} mol/g. de tocophérol.

Courbe 4 : Destruction spontanée à l'abri de l'air.

+ Points expérimentaux
○ Points calculés.

La seule interprétation possible est alors la suivante : les peroxydes que nous dosons sont précédés par une forme instable sur laquelle réagit le tocophérol.

Formons alors les hypothèses les plus simples. Désignons par x la concentration en peroxydes instables, par y , la concentration en peroxydes stables. Supposons d'abord que le lipide est à l'abri de l'air, en équilibre. Nous admettrons que nous avons à chaque instant :

$$\frac{dx}{dt} = A y - B x \quad (1)$$

$$\frac{dy}{dt} = B x - A y$$

Ceci signifie qu'à chaque instant les deux formes se transforment l'une en l'autre réversiblement. Puisque le système est en équilibre, les deux expressions sont égales. On en déduit :

$$\frac{x}{y} = \frac{A}{B}$$

(1) Pour simplifier l'écriture, nous désignerons par A la constante que nous appellerons A_c dans la première partie de cet article.

Nous aurons l'occasion de voir que x est certainement extrêmement petit. On en déduit que A est très petit par rapport à B .

Introduisons l'oxygène. Les expressions vont changer de forme. On aura :

$$\frac{dx}{dt} = A y - B x$$

$$\frac{dy}{dt} = C x - A y$$

Cela signifie qu'en présence d'oxygène, une molécule de peroxyde instable provoque la formation de plusieurs molécules de peroxydes stables, plus exactement un nombre de molécules égal à $\frac{C}{B}$.

Ces expressions forment un système aisément intégrable. Son étude montre que si, comme nous le supposons, x est très petit devant y , ou, ce qui revient au même, A devant B , l'évolution de la réaction se fera en deux phases : l'une, extrêmement courte, à l'issue de laquelle $\frac{x}{y} = \frac{A}{B}$. L'autre seule accessible expérimentalement, au cours de laquelle le système suit l'exponentielle

$$y = y_0 e^{A \frac{C - B}{B} t}$$

Pendant cette seconde phase, on peut considérer $\frac{dx}{dt}$ comme constamment nul.

Cette valeur de y nous permettra donc de calculer expérimentalement la valeur $A \frac{C - B}{B}$.

Introduisons maintenant un antioxygène, dont la concentration est z , et supposons qu'il ne réagisse que sur le peroxyde actif. Les équations sont alors les suivantes :

$$\frac{dx}{dt} = A y - B x - D x z$$

$$\frac{dy}{dt} = C x - A y$$

$$\frac{dz}{dt} = -D x z$$

Ce système d'équation n'est pas intégrable et ne conduit pas dans le cas général, à des valeurs de y calculables. On peut cependant montrer que si x est très petit devant y , le système évolue ici encore en deux phases ; l'une très courte et non observable, à l'issue de laquelle on peut considérer $\frac{dx}{dt}$ comme constamment nul (1).

Ceci permet d'obtenir la relation :

$$\text{Log} \frac{y}{y_0} - \frac{C}{B} \int_{z_0}^z \frac{dz}{y} = A \frac{C - B}{B} t$$

$$\text{avec } y = y_0 - (z_0 - z) + \frac{C - B}{D} \text{Log} \frac{z_0}{z}$$

(1) Sans donner la démonstration complète, disons que l'on écrit $x = m e^{m t}$, m étant une fonction de valeur toujours très petite. On trouve alors qu'en annulant les termes en m^2 , m' est de la forme : $m' = -B e^{-B t}$ donc devient très vite négligeable.

En fait, z est toujours petit devant y , et B devant C . On peut donc utiliser les relations plus simples :

$$y = y_0 + \frac{C}{D} \operatorname{Log} \frac{z_0}{z}$$

$$\text{et } \operatorname{Log} \frac{y}{y_0} - \frac{C}{B} \int_{z_0}^z \frac{dz}{y} = A \frac{C}{B}$$

On mène les calculs en considérant z comme variable. On obtient sans difficulté les valeurs de y correspondantes. L'intégrale se calcule par sommation numérique, en prenant des valeurs de z assez rapprochées pour que la variation de $\frac{1}{y}$ puisse être considérée comme linéaire dans les intervalles successifs.

On peut alors, au prix de calculs évidemment assez longs, établir par points la courbe $y = f(t)$. On voit qu'elle comporte trois paramètres A , $\frac{C}{B}$ et $\frac{D}{B}$. Diverses considérations mathématiques permettent de fixer assez rapidement ces valeurs de façon approximative. En procédant ensuite par tâtonnement, on peut chercher à trouver des courbes théoriques se rapprochant des courbes expérimentales.

COMPARAISON DES VALEURS EXPÉRIMENTALES ET DES VALEURS CALCULÉES

Les figures 3, 4 et 5 résument les faits.

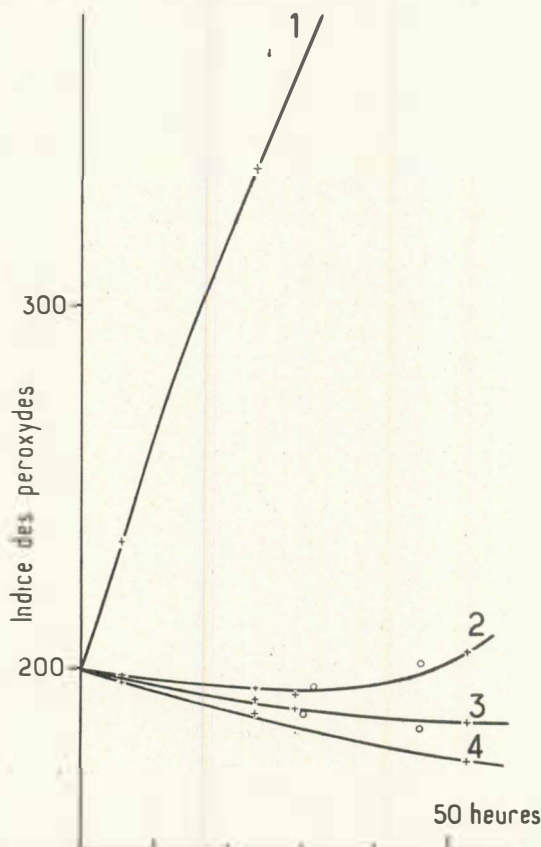


Fig. 4. — Évolution des peroxydes d'oléate d'éthyle en fonction du temps (même notation que dans les figures précédentes).

La première (Fig. 3) exprime une expérience faite avec des peroxydes d'indice fort (382), et des doses assez élevées de tocophérol, 2 et 4 mg., ce qui correspond sensiblement à 5.10^{-6} et 10.10^{-6} mol/g.

Les calculs ont été menés avec les valeurs suivantes :

$$A \frac{C-B}{B} = 0,024 \quad \frac{C}{B} = 60 \quad \frac{D}{B} = 0,75.10^6$$

La première de ces valeurs est obtenue par comparaison de la courbe d'autoxydation et de la courbe d'isomérisation à l'abri de l'air. On détermine la vitesse à l'origine et on en déduit aisément le coefficient cherché.

Les autres valeurs sont obtenues par tâtonnements.

Une autre expérience faite dans des conditions voisines, mais moins satisfaisantes, conduit à des valeurs presque identiques. Elle n'est pas assez sûre pour que nous en fassions état.

La figure 4 donne une expérience faite avec des peroxydes de plus bas indice (200) et des concentrations identiques en tocophérol. Le peroxyde était moins actif (on voit d'ailleurs que la courbe d'isomérisation a une très faible pente); il provenait d'oléate d'éthyle que, pour accélérer la peroxydation, on avait «ensemencé» avec une préparation de peroxydes anciens.

On obtient les valeurs suivantes :

$$A \frac{C-B}{B} = 0,033 \quad \frac{C}{B} = 100 \quad \frac{D}{B} = 3,3.10^6$$

Au cours d'une troisième expérience, faite avec de très faibles concentrations en tocophérol (Fig. 5), nous avons obtenu :

$$A \frac{C-B}{B} = 0,07 \quad \frac{C}{B} = 100 \quad \frac{D}{B} = 3,3.10^6$$

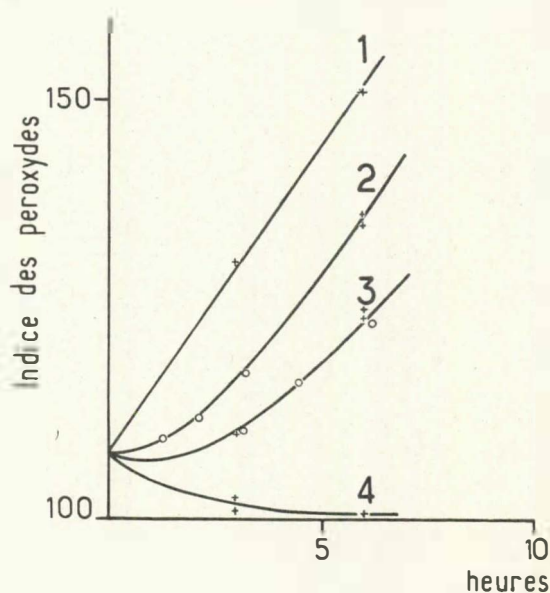


Fig. 5. — Evolution des peroxydes d'oléate d'éthyle en fonction du temps (même notation que dans les figures précédentes).

La comparaison des courbes expérimentales et des courbes théoriques appelle les remarques suivantes.

La coïncidence n'est pas parfaite et ne pouvait pas

l'être : en dehors des difficultés expérimentales dont nous avons parlé, nous avons, pour calculer la courbe, fait des hypothèses simplificatrices nécessairement fausses. Nous avons en effet supposé :

1^o que le processus d'isomérisation était constamment le même dans l'ampoule à l'abri de l'air, et dans le lipide en cours de peroxydation. Autrement dit, nous avons pour construire la courbe, pris à chaque instant comme « valeur initiale » du peroxyde, la valeur qu'il avait à ce moment dans l'ampoule. Ceci ne peut être exact ;

2^o nous avons tenu pour négligeable la destruction de l'antioxygène par les peroxydes stables, sans quoi les calculs seraient devenus impossibles ;

3^o nous avons supposé qu'il n'y avait en jeu qu'une seule sorte de peroxydes ou encore un peroxyde « moyen ». C'est là, sans doute l'erreur, inévitable, la plus importante.

Malgré ces causes d'erreur, la coïncidence est assez satisfaisante, surtout si l'on tient compte du fait que l'un des paramètres, le rapport $A \frac{C-B}{B}$, nous étant donné par une expérience indépendante, et qu'en fait nos courbes étaient construites avec deux paramètres arbitraires seulement.

Que peut-on en conclure ? Que l'hypothèse d'une forme instable, génératrice de peroxydes stables, et sur laquelle agit l'antioxygène, paraît expliquer correctement les faits.

Il est remarquable que cette étude cinétique ne nous donne aucun renseignement sur le rapport $\frac{A}{B}$.

Les expériences montrent qu'il est certainement très petit ; car s'il ne l'était pas, la forme instable étant détruite aussitôt par l'antioxygène, toutes les courbes devraient présenter, à l'origine, une chute brusque, ce que nous n'avons jamais constaté. Nous pouvons, croyons-nous, affirmer qu'elle n'atteint certainement pas 1 de la teneur en peroxydes stables. Il est vraisemblable qu'elle est beaucoup plus faible.

Sur la nature de ces formes instables, l'étude précédente ne nous donne évidemment aucun renseignement. Mais la parenté de nos conclusions avec celles de BOLLAND [6] est évidente. Se basant sur des considérations bien différentes, on sait que les auteurs admettent, après FARMER et SUTTON, qu'il existe des radicaux libres, engendrant les peroxydes stables par une réaction en chaîne. Ils indiquent qu'un radical libre doit former un nombre de molécules

stables d'environ 90. Nous avons trouvé, pour le rapport $\frac{C}{B}$, des valeurs allant de 60 à 100. Il paraît difficile de voir là une simple coïncidence.

Il est évident que notre travail ne peut passer pour complet. Interrompu trop tôt par des circonstances diverses, il laisse bien des questions en suspens. Que se passe-t-il avec des indices initiaux extrêmement faibles ? Le calcul indique que l'on trouve pour l'ordre de grandeur du « temps de latence » des valeurs acceptables. Mais nous n'avons pu faire les vérifications nécessaires. Quel est le rôle des activateurs acides ? N'y a-t-il pas des antioxygènes agissant par un mécanisme différent, par exemple en diminuant le rapport $\frac{C}{B}$? Autant de questions qu'une expérimentation du même type pourra résoudre.

Nous terminerons par une réflexion d'un ordre différent.

Nous l'avons dit, notre hypothèse initiale, expliquant l'effet antioxygène par action directe de l'agent sur les peroxydes stables, est certainement fautive pour le tocophérol. Mais il n'est pas impossible de concevoir des corps agissant selon ce mode, et que l'on pourrait appeler antioxygènes de deuxième espèce.

Il semble bien que ces corps existent. Des recherches que nous poursuivons, il résulte que les tissus, tant animaux que végétaux, détruisent très rapidement les peroxydes, par un mécanisme qui ne paraît pas de nature enzymatique. Les tourteaux en particulier possèdent cette propriété à un degré plus ou moins élevé, qui conditionne sans doute, dans une certaine mesure, leur conservation. Il n'est pas sans intérêt de remarquer que les cellules vivantes, qui utilisaient déjà le tocophérol, nous ont peut-être là encore montré un chemin que l'Industrie pourrait suivre avec quelque fruit.

Ce travail a été accompli avec l'appui matériel de l'I.R.H.O., auquel nous adressons nos sincères remerciements.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] DUBOULOZ. — Arch. Sc. Physiol. 1948, 2, 391-399.
- [2] BOLLAND. — Proc. Roy. Soc. Lond. 1946, 186, 218-236.
- [3] FILER, MATTEL, LONGENECKER. — Oil and Soap 1944, 21, 289.
- [4] LUNDBERG, DOCKSTADER et HALVORSON. — J. Am. Oil Chem. Soc., 1947, 24, 89-92.
- [5] GOLUBIC. — Oil and Soap, 1943, 20, 105.
- [6] BOLLAND. — Proc. Roy. Soc. Lond. 1946, 186, 218-236.

Le trafic du Canal de Suez en 1951

Le Bulletin N° 2.271 de la Compagnie Universelle du Canal de Suez (15-20 Mars 1952) publiant la statistique de l'année 1951 révèle que, dans le trafic Sud-Nord au cours de cette année, les huiles végétales ont représenté 481.000 t., les tourteaux 252.000 t., les graisses et huiles animales 97.000 t. Ces trois

chiffres sont en progrès sur ceux de l'année précédente de respectivement 109.000, 66.000 et 1.000 t. Le progrès est encore plus sensible pour les graines oléagineuses qui arrivent au 4^e rang dans la statistique du trafic Sud-Nord, avec 2.083.000 t. (639.000 t. de plus qu'en 1950), précédées seulement par le